

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-44959

(43)公開日 平成6年(1994)2月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
4/04	A			
4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数7(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平5-46528	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成5年(1993)3月8日	(72)発明者	美藤 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-61661	(72)発明者	村井 祐之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32)優先日	平4(1992)3月18日	(72)発明者	長谷川 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 栗野 重孝
(31)優先権主張番号	特願平4-61665		
(32)優先日	平4(1992)3月18日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

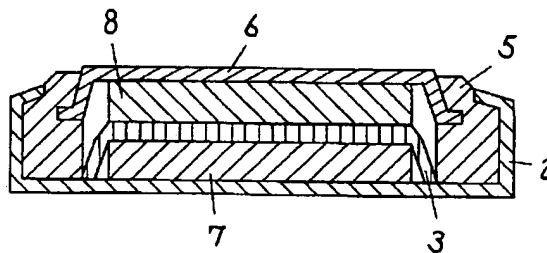
(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極とその製造法

(57)【要約】

【目的】 Li塩を含有する非水電解質二次電池において、高エネルギー密度で、デンドライト発生のない負極材料の提供を目的とし、高信頼性の二次電池を得る。

【構成】 充電放電に対して可逆性を有する正極7と、リチウムを含有する非水電解質と負極を備えた非水電解質二次電池において、硫酸を添加し加熱して得た炭素材料を負極8に使用する。

- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 5 ガスケット
- 6 封口板
- 7 正極
- 8 負極



【特許請求の範囲】

【請求項1】充電放電に対して可逆性を有する正極と、リチウム塩を含有する非水電解質とを有し、炭素材料を負極とする非水電解質二次電池において、前記負極は炭素材料に、硫酸、硝酸、塩酸、ギ酸、酢酸、ほう酸のうちから選ばれた少なくとも1つの酸を添加した後に加熱して構成された非水電解質二次電池用負極。

【請求項2】充電放電に対して可逆性を有する正極と、リチウム塩を含有する非水電解質と、炭素材料を負極とする非水電解質二次電池において、前記負極は硫酸、硝酸、塩酸、ギ酸、酢酸、ほう酸のうちから選ばれた少なくとも1つの酸を添加した有機物を加熱し、炭素化もしくは黒鉛化して構成された非水電解質二次電池用負極。

【請求項3】有機物はピッチ、コールタール、コークス、フラン樹脂、セルロース、ポリアクリロニトリル、レーヨンからなる群のうちから選ばれた少なくとも一つの有機物である請求項2に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項4】充電放電に対して可逆性を有する正極と、リチウム塩を含有する非水電解質を有する非水電解質二次電池の負極の製造法であって、負極の主体となる炭素材料に、硫酸、硝酸、塩酸、ギ酸、酢酸、ほう酸のうちから選ばれた少なくとも1つの酸を添加する工程と、前記酸の添加工程後に加熱工程を有する非水電解質二次電池用負極の製造法。

【請求項5】充電放電に対して可逆性を有する正極と、リチウム塩を含有する非水電解質と、炭素材料を負極とする非水電解質二次電池において、前記負極は硫酸、硝酸、塩酸、ギ酸、酢酸、ほう酸のうちから選ばれた少なくとも1つの酸を有機物に添加する工程と、その添加工程後に、有機物を炭素化もしくは黒鉛化する加熱工程とにより製造される非水電解質二次電池用負極の製造法。

【請求項6】有機物は、ピッチ、コールタール、コークス、フラン樹脂、セルロース、ポリアクリロニトリル、レーヨンからなる群のうちから選ばれた少なくとも1つの有機物である請求項5に記載の非水電解質二次電池用負極の製造法。

【請求項7】加熱工程の加熱温度が400～3000℃の範囲であることを特徴とする請求項4ないし6のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解質二次電池の負極とその製造法の改良に関わり、デンドライトの発生がなくて信頼性が高く、かつ、高い電気容量の負極を用いることにより、高エネルギー密度でデンドライトが原因となる短絡のない良好な非水電解質二次電池を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムを負極とする非水電解質二次電

池は起電力が高く、従来のニッケルカドミウム蓄電池や鉛蓄電池に比べ高エネルギー密度になることが期待されている。

【0003】しかし、金属状のリチウムを負極に用いると充電時にデンドライトが発生し、電池内部で短絡を起こしやすく、信頼性の低い電池となることが多かった。

【0004】この問題を解決するために、リチウム(Li)とアルミニウム、鉛との合金負極を用いることが検討された。これら合金負極を用いると、充電でLiは負極合金中に吸蔵され、デンドライトの発生がなく信頼性の高い電池となる。しかし、合金負極の放電電位は金属Liに比べ約0.5ボルト貴であるため、電池の電圧も0.5ボルト低下し、これにより電池のエネルギー密度も低下する。

【0005】通常、炭素材料は有機物を不活性雰囲気流中でおよそ400～3000℃の加熱により分解し炭素化さらには黒鉛化を行うことにより得られる。

【0006】炭素材料の出発原料はほとんどの場合に有機物であり、炭素化工程である1500℃付近までの加熱により、ほとんど炭素原子のみが残り、3000℃近い高温までの加熱により黒鉛構造が発達する。

【0007】この炭素材料の有機物原料としては、液相ではピッチ、コールタール、あるいはコークスとピッチの混合物などが用いられ、固相では木質原料、フラン樹脂、セルロース、ポリアクリロニトリル、レーヨンなどを挙げることができる。また、気相では、メタン、プロパン、などの炭化水素ガスが用いられている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この負極活物質も大きい問題がある。すなわち充電でLiが層間に入るのは、理論上、最高でC<sub>6</sub>Liであり、その場合の電気容量は372Ah/Kgであるにもかかわらず、通常の電池の充放電では負極の電気容量は230Ah/Kg程度にとどまっているのが現状である。本発明はこのような従来の問題点を解決することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、充電放電に対して可逆性を有する正極と、Li塩を含有する非水電解質とを有し、炭素材料を負極とする非水電解質二次電池において、前記負極は炭素材料に硫酸、硝酸、塩酸、ギ酸、酢酸、ほう酸のうちから選ばれた少なくとも1つの酸を添加した後に加熱したものであることを特徴としている。

【0010】また、この加熱温度は100～1500℃の範囲であることを特徴としている。

【0011】また、負極として、硫酸、硝酸、塩酸、ギ酸、酢酸、ほう酸のうちから選ばれた少なくとも1つの酸を添加した有機物を加熱し、炭素化もしくは黒鉛化したものである。

【0012】また、この有機物がピッチ、コールター

ル、コークス、フラン樹脂、セルロース、ポリアクリロニトリル、レーヨンからなる群のうちから選ばれた少なくとも一つの有機物であることが好ましい。

【0013】また、炭素材料の加熱工程の加熱温度は400～3500℃の範囲が適当である。

【0014】

【作用】酸を添加し、加熱した黒鉛などの炭素材料は、従来の炭素負極と同様に、負極中にLiが吸蔵され、放電すると吸蔵されたLiが電解質中にイオンとして放出されることを見いだした。したがって充電でLiが金属状で析出することではなく、デンドライトによる電池の内部短絡は起こらない。放電電位は金属Liに較べ約0.1ボルト貴であるので、電池電圧の低下も小さい。

【0015】しかも、酸を添加することにより従来の炭素材料に比べて充放電の電気容量が増大することを明らかにしたものである。

【0016】しかも、炭素材料となる有機物に酸を添加し加熱した場合には、従来の炭素材料に比べて初回の充放電容量差（炭素材料中に挿入されて放出されないLi量）が減少することを明らかにしたものである。

【0017】また、負極としての炭素材料の理論的な最高の電気容量（372Ah/Kg）は殆ど変わらないものの、炭素材料に酸を添加加熱あるいは、有機物に酸を添加し、炭素化・黒鉛化することにより、リチウムを含有していない（放電）状態でリチウムイオンを取り込み易い状態となり、より電気化学的に活性な状態となり、より理論電気容量に近い高容量の負極となることが期待できる。

【0018】本発明の負極を使用することにより、より高エネルギー密度の、デンドライトによる短絡のない信頼性の高い二次電池を得ることが可能となる。

【0019】

【実施例】

（実施例1）まず、ほう酸を添加した炭素材料について、その製造法を含めて説明する。 $H_3BO_3$ は予め5重量%水溶液とした。この $H_3BO_3$ 水溶液をピッチ系人造黒鉛に対してホウ素量に換算して2重量%の含有量になるように添加し、乳鉢にて充分に混合した。この混合物をアルゴンガス雰囲気中において1500℃で10時間加熱した。この炭素材料について、電極としての特性を検討するため、図1に示す試験セルを作った。なお、以下では、この炭素材料を、ACID-Cと略称する。

【0020】このようにして得たACID-Cの10gに対して結着剤としてポリエチレン粉末1gを混合して合剤とした。この合剤0.1gを直径17.5mmに加圧成型してACID-C電極1とし、ケース2の中に置いた。微孔性ポリプロピレン製のセパレータ3をACID-C電極1上に置いた。1モル/リットルの過塩素酸リチウム（ $LiClO_4$ ）を溶解したエチレンカーボネートと

ジメトキシエタンの体積比で1：1の混合溶液を非水電解質としてセパレータ3上に注液した。この上に、内側に直径17.5mmの金属Li4を張り付け、外周部にポリプロピレン製のガスケット5を付けた封口板6を置いて、封口し試験セルとした。

【0021】2mAの定電流で、ACID-C電極1がLi4対極に対して0ボルトになるまでカソード分極（ACID-C電極を負極として見る場合には充電に相当）し、次にACID-C電極1が1.0ボルトになるまでアノード分極（放電に相当）した。この充電と放電を繰り返し行ない、電極特性を評価した。

【0022】従来例として、炭素にピッチ系人造黒鉛を用いて、電極を作製した。以下これをC電極と略称する。次に同じように試験セルを作りカソード分極、アノード分極を繰り返し行なった。

【0023】ACID-C電極、C電極の11サイクル目のカソード分極曲線、アノード分極曲線を図2に示す。

【0024】分極時の電圧はACID-C電極、C電極ともほとんど同じであるが、電気容量は本発明のACID-C電極の方が大であった。11サイクル目のカソード分極が終了した後、試験セルを分解した。ACID-C電極、C電極ともに金属Liの析出は認められなかった。ACID-C電極では、カソード分極でLiが電極中に吸蔵されていた。以上よりACID-C電極では、カソード分極でLiが電極中に吸蔵され、アノード分極で吸蔵されたLiが放出され、金属Liの析出はなく、またアノード分極時の電圧はC電極と同じであるが、電気容量はC電極に比べて極めて大になることがわかった。

【0025】（実施例2）次に、硫酸を添加した炭素材料についてその製造法を含めて説明する。

【0026】硫酸はあらかじめ、1.0規定濃度の水溶液とした。この硫酸水溶液をピッチ系人造黒鉛100gに対して10ミリリットルを添加し、乳鉢にて充分に混合した。

【0027】この混合物をアルゴンガス雰囲気中において1500℃で10時間加熱した。この酸を添加した炭素材料の電極としての特性を検討するため、図1に示す試験セルを作った。以下、この酸を添加した炭素材料をACID-Cと略称する。試験セルの作製方法や電極特性の評価条件などは実施例1と同じである。

【0028】従来例として、炭素にピッチ系人造黒鉛を用いて、C電極を作製し、同じように試験セルを作りカソード分極（ACID-Cを使用した電極を負極として見る場合には充電に相当）、アノード分極（放電に相当）を繰り返し行なった。

【0029】ACID-C電極、C電極の1サイクル目と11サイクル目のそれぞれの充電容量、放電容量を（表1）に示す。

【0030】

【表1】

	1 サイクル目		11 サイクル目	
	充電容量	放電容量	充電容量	放電容量
	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g
C 電 極 (従来の実施例)	300	260	260	260
ACID-C 電 極 (本発明の実施例2)	370	330	330	330

【0031】(表1)に示すように電気容量は本発明のACID-C電極の方が大であった。

【0032】この傾向は11サイクル目においても同様であり、本発明効果が充放電サイクル後も維持されることがわかった。

【0033】ACID-C電極のカソード分極が終了した後、試験セルを分解した。ACID-C電極、C電極ともに金属Liの析出は認められなかった。ACID-C電極では、カソード分極でLiが電極中に吸蔵されていた。

【0034】以上よりACID-C電極では、カソード分極でLiが電極中に吸蔵され、アノード分極で吸蔵されたLiが放出され、金属Liの析出はなく、またアノード分極時の電圧はC電極と同じであるが、電気容量はC電極に比べて極めて大になることがわかった。

【0035】(実施例3)次に、酸として硝酸を用いた場合について説明する。硝酸はあらかじめ、1.0規定濃

度の水溶液とした。この硝酸水溶液をピッチ系人造黒鉛100gに対して10ミリリットルを添加し、乳鉢にて充分に混合した。この混合物をアルゴンガス雰囲気中において1500℃で10時間加熱した。このACID-Cの電極としての特性を検討するため、実施例1と同様に図1に示す試験セルを作った。セル構成や電極特性の評価方法は実施例1と同様である。

【0036】従来例として、炭素にピッチ系人造黒鉛を用いて、C電極を作製し、同じように試験セルを作りカソード分極(充電)、アノード分極(放電)を繰り返した。

【0037】ACID-C電極、C電極の1サイクル目と11サイクル目の充電容量、放電容量を(表2)に示す。

【0038】

【表2】

	1 サイクル目		11 サイクル目	
	充電容量	放電容量	充電容量	放電容量
	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g
C 電 極 (従来の実施例)	300	260	260	260
ACID-C 電 極 (本発明の実施例3)	360	320	320	320

【0039】上記(表2)に示すように電気容量は本発明のACID-C電極の方が大であった。この傾向は11サイクル目においても同様であり、本発明の効果が充放電サイクル後も維持されることがわかった。11サイ

クル目のカソード分極が終了した後、試験セルを分解した。ACID-C電極、C電極ともに金属Liの析出は認められなかった。

【0040】ACID-C電極では、カソード分極でL

i が電極中に吸蔵されていた。以上より A C I D - C 電極では、カソード分極で L i が電極中に吸蔵され、アノード分極で吸蔵された L i が放出され、金属 L i の析出はなく、またアノード分極時の電圧は C 電極と同じであるが、電気容量は C 電極に比べて極めて大になることがわかった。

【0041】（実施例4）上記の実施例では、添加する酸としてほう酸と硫酸と硝酸の場合について説明したが、この他に種々の酸について、その効果を検討した結果、塩酸と酢酸とギ酸を用いた場合にも同様の発明効果があることがわかった。検討結果では、硫酸と硝酸の場合に効果が最も大きなものであった。

【0042】この検討結果について詳しく説明する。ほう酸、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、ギ酸をそれぞれ、1.0

規定濃度の水溶液とした。この水溶液それぞれをピッチ系人造黒鉛 100 g に対して 10 ミリリットルを添加し、乳鉢にて充分に混合した。この混合物をアルゴンガス雰囲気中において 1500℃ で 10 時間加熱した。この A C I D - C の電極としての特性を検討するため、実施例 1 と同様に図 1 に示す試験セルを作った。セル構成や電極特性の評価方法は実施例 1 と同様である。

【0043】従来例として、炭素にピッチ系人造黒鉛を用いて、C 電極を作製し、次に同じように試験セルを作りカソード分極、アノード分極を繰り返した。

【0044】（表 3）に 1 サイクル目と 11 サイクル目の充電容量と放電容量を示す。

【0045】

【表 3】

添 加 し た 酸	1 サイクル目 充 電 容 量 (mAh/g)	1 サイクル目 放 電 容 量 (mAh/g)
硫 酸	3 7 0	3 3 0
硝 酸	3 6 0	3 2 0
塩 酸	3 4 0	3 0 0
ほ う 酸	3 5 0	3 1 0
ギ 酸	3 2 5	2 8 5
無 添 加 ( 従 来 例 )	3 0 0	2 6 0

【0046】上記（表 3）に示すように、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、ギ酸、ほう酸をそれぞれピッチ系人造黒鉛に添加し加熱して得た A C I D - C の電極はいずれも C 電極に比べて、充放電容量が増加している。なかでも、硫酸、硝酸を用いた場合に容量増加の効果が最も大きなものであった。

【0047】この傾向は 11 サイクル目においても同様であり、本発明の効果が充放電サイクル後も維持されることがわかった。

【0048】なお、ほう酸、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、ギ酸をそれぞれピッチ系人造黒鉛に添加し加熱して得た A C I D - C は純水に懸濁させた場合、いずれも中性を示した。

【0049】したがって、加熱後は添加した上記の酸はそのままでは存在していないことがわかった。

【0050】本発明は炭素材料への単なる酸類の添加ではなく、酸類を炭素材料に添加し加熱して得られたものである。

【0051】また、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、ギ酸、ほう酸の 2 つ以上を混合したものを炭素材料に添加し加熱して得た A C I D - C も同様の効果があることを確認している。

【0052】さらに、実施例では、炭素材料として、ピッチ系人造黒鉛を用いて説明したが、この他に天然黒鉛、炭素繊維、黒鉛ウィスカーなどをはじめとする充電放電に対して可逆性を有する負極炭素材を用いた場合に

も同様の効果があることは言うまでもない。

【0053】（実施例5）本実施例では、炭素材料に酸を添加し加熱する場合の加熱温度について説明する。

【0054】ACID-Cを得るための酸としては、硫酸を用い、1.0規定濃度の硫酸水溶液をピッチ系人造黒鉛100gに対して10ミリリットルを添加し、乳鉢にて充分に混合した。この混合物をアルゴンガス雰囲気中において80℃、100℃、300℃、500℃、1000℃、1200℃、1500℃、2000℃の8種類の温度でそれぞれ10時間加熱した。

【0055】これらのACID-Cの電極としての特性

を検討するため、実施例1と同様に図1に示す試験セルを作った。セル構成や電極特性の評価方法は実施例1と同様である。

【0056】従来例として、炭素にピッチ系人造黒鉛を用いて、C電極を作製し、次に同じように試験セルを作りカソード分極、アノード分極を繰り返した。

【0057】（表4）に1サイクル目と11サイクル目の充電容量と放電容量を示す。

【0058】

【表4】

	1 サイクル目		11 サイクル目	
	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g
80℃	250	210	210	210
100	310	270	260	260
300	320	280	270	270
500	330	290	280	280
1000	340	300	300	300
1200	350	310	310	310
1500	370	330	330	330
2000	370	330	330	330

【0059】上記（表4）に示すように、加熱温度が1000℃以上の充放電容量が大きな値を示した。この充放電容量の増加傾向は加熱温度が1500℃以上では横ばいとなった。以上の結果と1500℃以上の高温加熱工程での経済性を考慮すると、加熱温度は100℃から1500℃が好ましいといえることができる。

【0060】（実施例6）本実施例では、酸を添加した有機物を加熱して得る炭素材料とその製造法について説明する。

【0061】酸としては96%濃度の硫酸を、有機物としては石油ピッチを使用した。この硫酸を石油ピッチ100gに対して10ミリリットルを添加し、充分に混合

した。この混合物をアルゴンガスを流しながら、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱し、10時間保持した後、さらに、50℃/時間の昇温速度で3000℃まで加熱し20時間保持した。

【0062】以下、この酸を添加し加熱した炭素材料を、ACID-Cと略称する。また、従来例として酸を添加しない炭素材料として、石油ピッチを上記と同様な条件で炭素化したものを作製した。

【0063】このようにして得られた炭素材料の電極としての特性を検討するため、実施例1と同様の方法で試

験セルを作った。充放電特性の評価方法も実施例1と同様の方法で行なった。

【0064】従来例として、酸を添加せずに同条件で加熱した炭素質を用いて、C電極を作製し、次に同じように試験セルを作りカソード分極、アノード分極を繰り返し行なった。

【0065】ACID-C電極、C電極の1サイクル目のそれぞれの充電容量、放電容量を(表5)に示す。

【0066】

【表5】

	1 サイクル目		11 サイクル目	
	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g
C 電 極 (従来の実施例)	300	250	250	250
ACID-C 電 極 (本発明の実施例6)	370	350	350	350

【0067】電気容量は本発明のACID-C電極の方が大であった。この傾向は11サイクル目においても同様であり、本発明の効果が充放電サイクル後も維持されることがわかった。

【0068】しかも、充電容量に対する放電容量の差(炭素材料中に初回に挿入されて放出されないLi量)が本発明のACID-C電極の方が少ない。

【0069】この試験セルの11サイクル目のカソード分極が終了した後、試験セルを分解した。ACID-C電極、C電極ともに金属Liの析出は認められなかった。

【0070】ACID-C電極では、カソード分極でLiが電極中に吸蔵されていた。以上よりACID-C電極では、カソード分極でLiが電極中に吸蔵され、アノード分極で吸蔵されたLiが放出され、金属Liの析出はなく、またアノード分極時の電圧はC電極と同じであるが、電気容量はC電極に比べて極めて大になることがわかった。

【0071】また、一般的に炭素材料で見られる初回の充電容量に対する放電容量の差(炭素材料中に初回に挿入されて放出されないLi量)が大幅に減少することを明らかにした。

【0072】(実施例7)上記の実施例では、添加する酸として硫酸の場合について説明したが、この他に種々の酸について、その効果を検討した結果、硝酸、塩酸、ギ酸、酢酸、ほう酸を用いた場合にも同様の発明効果が

あることがわかった。なかでも、硫酸と硝酸を用いた場合に効果が最も大きなものであった。

【0073】この検討結果について詳しく説明する。ほう酸、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、ギ酸をそれぞれ、1.0規定濃度の水溶液とした。この水溶液を石油ピッチ100gに対して10ミリリットルを添加し、乳鉢にて十分に混合した。この混合物をアルゴンガスを流しながら、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱し、10時間保持した後、さらに、50℃/時間の昇温速度で3000℃まで加熱し20時間保持した。

【0074】また、従来例として酸を添加しない炭素材料として、石油ピッチを上記と同様な条件で炭素化したものを作製した。

【0075】このACID-Cの電極としての特性を検討するため、実施例1と同様に図1に示す試験セルを作った。セル構成や電極特性の評価方法は実施例1と同様である。

【0076】従来例として、炭素材料にピッチ系人造黒鉛を用いて、C電極を作製し、次に同じように試験セルを作りカソード分極、アノード分極を繰り返し行なった。

【0077】(表6)に1サイクル目の充電容量と放電容量を示す。

【0078】

【表6】



添 加 し た 酸	1 1 サイクル目 充 電 容 量 (mAh/g)	1 1 サイクル目 放 電 容 量 (mAh/g)
硫 酸	3 7 0	3 5 0
硝 酸	3 6 0	3 4 0
塩 酸	3 3 0	3 1 0
ほ う 酸	3 4 0	3 2 0
ギ 酸	3 2 0	3 0 0
無 添 加 (従 来 例)	3 0 0	2 5 0

【0079】硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、ギ酸、ほう酸をそれぞれ石油ピッチに添加し加熱して得たACID-Cの電極はいずれもC電極に比べて、充放電容量が増加している。

【0080】しかも、1サイクル目の充電容量に対する放電容量の差（炭素材料中に初回に挿入されて放出されないLi量）がいずれも大幅に減少することを明らかにした。

【0081】この効果は、なかでも、塩酸と酢酸を用いた場合に最も明確なものであった。なお、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、ギ酸、ほう酸をそれぞれ石油ピッチに添加し加熱して得たACID-Cは純水に懸濁させた場合、いずれも中性を示した。したがって、加熱後は添加した上記の酸はそのままでは存在していないことがわかった。

【0082】本発明は有機物への単なる酸類の添加ではなく、酸類を有機物に添加し加熱して得られたものである。

【0083】また、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、ギ酸、ほう酸の2つ以上を混合したものを有機物に添加し加熱して得たACID-Cも全く同様の効果があることを確認している。

【0084】また、実施例では有機物として石油ピッチを取り上げて説明を行ったが、有機物の分解・炭素化・黒鉛化という共通の加熱工程を経て得られる出発原料である他の有機物の場合も、本発明で示した酸の添加による容量増加などの技術思想は同一のものである。

【0085】したがって、本発明では、この有機物原料として、ピッチ、コールタール、あるいはコークスとピッチの混合物、木質原料、フuran樹脂、セルロース、ポリアクリロニトリル、レーヨンなどにおいても同様の効果がある。

【0086】また、本実施例ではコイン電池を用いた場合についての説明を行ったが、本発明はこの構造に限定されるものではなく円筒型、角形、扁平型などの形状の二次電池においても全く同様の発明効果があったことを確認している。

【0087】（実施例8）本実施例では、有機物に酸を添加し加熱する場合の加熱温度について詳しく検討を行った。

【0088】ACID-Cを得るための酸としては、硫酸を用い、1.0規定濃度の硫酸水溶液を石油ピッチ100gに対して10ミリリットルを添加し、乳鉢にて十分に混合した。

【0089】この混合物をアルゴンガス雰囲気中において400℃、600℃、800℃、1000℃、1500℃、2000℃、2500℃、3000℃の8種類の温度でそれぞれ10時間加熱した。

【0090】このACID-Cの電極としての特性を検討するため、実施例1と同様に図1に示す試験セルを作った。

【0091】セル構成や電極特性の評価方法は実施例1と同様である。また、比較例として石油ピッチに酸を添加せずに上記の温度条件でそれぞれ加熱した炭素材料を

作製した。これらのC電極についても実施例1と同様な試験セルを作製し、同様の電極特性の評価を行なった。  
【0092】（表7）に1サイクル目の充電容量と放電

容量を示す。

【0093】

【表7】

	1 サイクル目		11 サイクル目	
	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g
400℃	250	210	180	170
600	320	300	300	300
800	330	310	310	310
1000	340	320	320	320
1500	345	325	325	325
2000	350	330	330	330
2500	360	340	340	340
3000	370	350	350	350

【0094】上記（表7）に示すように加熱温度が600℃以上で充放電容量が大きな値を示した。また、400℃では11サイクル目での容量低下も大きい。この充放電容量は加熱温度が3000℃で最も高い値を示した。また、比較例である酸を添加せずに得た炭素材料に比べて、600℃～1500℃の比較的低温域で容量の増加傾向が著しいことがわかった。さらに、3000℃より高い温度条件での加熱については、加熱炉の構成材料や加熱工程の経済性等の観点から工業的に実用上、実施が困難であることから、検討は行なわなかった。以上の結果から、加熱温度は600℃から3000℃が望ましいことがわかった。

【0095】（実施例9）ACID-Cを負極とする図3に示したコイン形電池を構成して特性を調べた。

【0096】本実施例では、酸として硝酸を用いた。有機物としては石油ピッチを使用した。

【0097】硫酸は1規定濃度を用いた。この硫酸を石油ピッチ100gに対して10ミリリットルを添加し、充分に混合した。

【0098】この混合物をアルゴンガスを流しながら、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱し、10時間保持した後、さらに、50℃/時間の昇温速度で3000℃まで加熱し20時間保持した。

【0099】充電、放電に対して可逆性を有する正極活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた。正極活物質100gに対して、導電剤としてアセチレンブラック5g、結着剤としてのポリ4フッ化エチレン5gを加え、混合して正極合剤とした。

【0100】正極合剤1gを直径17.5mmに加圧成型して正極7とし、ケース2の中に置いた。微孔性ポリプロピレンセパレータ3を正極上に置いた。非水電解質としてはエチレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比で1:1の混合溶液に1モル／リットルのトリフルオロメタンスルホン酸リチウム( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )を溶解したものを用いた。ACID-C10gに対して結着剤としてポリエチレン粉末1gを混合して負極合剤とした。この合剤0.1gを直径17.5mmに加圧成型して負極8とした。セパレータ上に非水電解質を注液し、その上に負極を置いた。さらにその上に外周部にポリプロピレンガスケット5を付けた封口板6を置いて、封口し電池とした。

【0101】従来例として、負極に石油ピッチに酸を添加せずに加熱して得た炭素材料について同様の試験を行った。加熱条件はアルゴンガスを流しながら、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱し、10時間保持した後、さらに、50℃/時間の昇温速度で3000℃まで加熱し20時間保持した。この炭素材料を用いて、ACID-Cの場合と同じ組成で電極、電池を作った。これを便宜上、C負極とする。両方の電池とも、正極の電気容量の方が大きく、電池の容量は負極の容量で決まる。

【0102】2mAの定電流で、電池を4.4ボルトまで充電し、次に3ボルトまで放電し、この充電放電を繰り返した。図4に、11サイクル目の放電曲線を示す。なお、容量は負極活物質1g当りに換算して示した。放電電圧は同じであるが、電気容量は本発明電池の方が極めて大である。50サイクル目の充電が終わった後、電池を分解して金属Liの析出を調べた。両方の電池ともLiの析出は認められなかった。

【0103】なお、本実施例では正極として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ について説明したが、本発明で示した負極ACID-Cは、この他に、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、などをはじめとする充電放電に対して可逆性を有する正極と組み合わせた場合にも同様の効果があることは言うま

でもない。

【0104】また、本実施例ではコイン電池を用いた場合についての説明を行ったが、本発明はこの構造に限定されるものではなく円筒型、角形、偏平型などの形状の二次電池においても全く同様の効果があったことを確認している。

【0105】

【発明の効果】以上述べたように、硫酸、硝酸、塩酸、ギ酸、酢酸、ほう酸のうちから選ばれた少なくとも1つの酸を添加した有機物を炭素化もしくは黒鉛化することにより、あるいは、炭素材料へ塩酸、硫酸、硝酸、ギ酸、酢酸、ほう酸のうちから選ばれた少なくとも1つの酸を添加した後に加熱することにより、充電放電に対して可逆性を有する正極と、Li塩を含有する非水電解質とからなる、より高エネルギー密度の、デンドライトによる短絡のない信頼性の高い二次電池を得ることができ、その工業的意義は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のACID-Cの電極特性を評価するための試験セルの断面概略図

【図2】本発明のACID-Cを電極に使った試験セルの充放電曲線図

【図3】本発明のACID-Cを負極に使ったコイン形電池の断面図

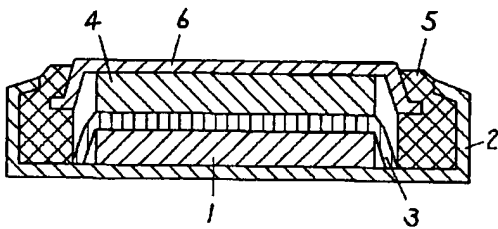
【図4】本発明のACID-Cを負極に使ったコイン形電池の放電曲線図

【符号の説明】

- 1 ACID-C電極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 金属Li
- 5 ガスケット
- 6 封口板
- 7 正極
- 8 負極

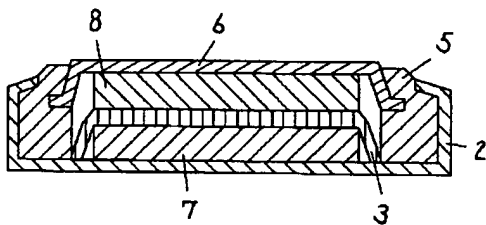
【図1】

- 1 ACID-C 電極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 金属Li
- 5 ガasket
- 6 封口板

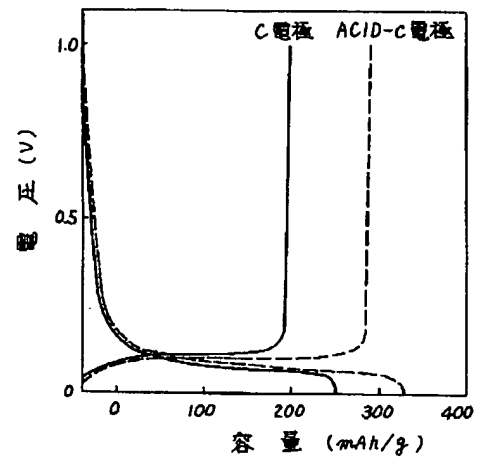


【図3】

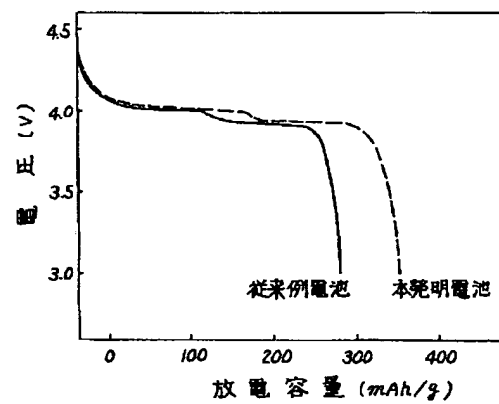
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 5 ガasket
- 6 封口板
- 7 正極
- 8 負極



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 修二  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 吉徳  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Delphion

RESEARCH

INTEGRATED IAM

SERVICES

INSIDE DELPHION

My Account | Products | Titles | Events

Search: Quick | Index | Boolean | Advanced

## The Delphion Integrated View

Buy N w:  PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)  Go to: [Derwent...](#) [Email this to a friend](#)

🔍 Title: **JP6044959A2: NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF**

🔍 Country: **JP Japan**🔍 Kind: **A**

🔍 Inventor: **MIFUJI YASUHIKO;  
MURAI SUKEYUKI;  
HASEGAWA MASAKI;  
ITO SHUJI;  
TOYOGUCHI YOSHINORI;**

🔍 Assignee: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

🔍 Published / Filed: **Feb. 18, 1994 / March 8, 1993**🔍 Application Number: **JP1993000046528**🔍 IPC Code: **[H01M 4/02](#); [H01M 4/04](#); [H01M 4/58](#); [H01M 10/40](#);**🔍 Priority Number: **March 18, 1992 JP1992000061665**

🔍 Abstract: **Purpose:** To increase energy density and eliminate shortcircuit due to dendrite by using a carbonaceous material with sulfuric acid added and heated as a negative electrode, regarding a nonaqueous electrolytic secondary battery having a positive electrode reversible for charge and discharge, and a negative electrode made of a nonaqueous electrolyte containing lithium.


**Constitution:** A battery is constituted of a case 2, a separator 3, a gasket 5, a sealing plate 6, a positive electrode 7 and a negative electrode 8. In order to fabricate this battery, 10ml of sulfuric acid water solution having 1.0 normal concentration is added to artificial graphite of a pitch system and well mixed, using a mortar. Then, this mixture is heated at 1500°C for 10 hours in argon gas atmosphere, and a resulting product is used as a negative electrode 8. In this case, not only the artificial graphite of a pitch system, but also natural graphite, carbon fiber, and graphite whisker may be used as a carbonaceous material. Also, acid may be composed of a mixture of two or more of sulfuric acid, nitric acid, hydrochloric acid, formic acid, boric acid or the like.

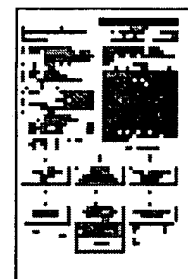
COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

🔍 Designated Country: **DE FR GB**

🔍 Family: [Show 8 known family members](#)

🔍 Forward  
References:

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
	<a href="#">US6124057</a>	2000-09-26	Ito; Shuji	Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.	<a href="#">Non-aqueous electrolyte secondary battery</a>



[View  
Image](#)

1 page

Other Abstract Info: CHEMABS 120(06)058514H DERABS C93-296675



[Nominate this for the Gallery...](#)



(19)

(11) Publication number: **06044959 A**

Generated Document.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **05046528**(51) Intl. Cl.: **H01M 4/02 H01M 4/04 H01M 4/58 H01M 10/40**(22) Application date: **08.03.93**(30) Priority: **18.03.92 18.03.92 JPJP 04 6166104 61665**(43) Date of application publication: **18.02.94**

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **MIFUJI YASUHIKO  
MURAI SUKEYUKI  
HASEGAWA MASAKI  
ITO SHUJI  
TOYOGUCHI YOSHINORI**

(74) Representative:

**(54) NEGATIVE  
ELECTRODE FOR  
NONAQUEOUS  
ELECTROLYTIC  
SECONDARY BATTERY  
AND MANUFACTURE  
THEREOF**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To increase energy density and eliminate shortcircuit due to dendrite by using a carbonaceous material with sulfuric acid added and heated as a negative electrode, regarding a nonaqueous electrolytic secondary battery having a positive electrode reversible for charge and discharge, and a negative electrode made of a nonaqueous electrolyte containing lithium.

**CONSTITUTION:** A battery is constituted of a case 2, a separator 3, a gasket 5, a sealing plate 6, a positive electrode 7 and a negative electrode 8. In order to fabricate this battery, 10ml of sulfuric acid water

solution having 1.0 normal concentration is added to artificial graphite of a pitch system and well mixed, using a mortar. Then, this mixture is heated at 1500°C for 10 hours in argon gas atmosphere, and a resulting product is used as a negative electrode 8. In this case, not only the artificial graphite of a pitch system, but also natural graphite, carbon fiber, and graphite whisker may be used as a carbonaceous material. Also, acid may be composed of a mixture of two or more of sulfuric acid, nitric acid, hydrochloric acid, formic acid, boric acid or the like.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

